

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62083647
PUBLICATION DATE : 17-04-87

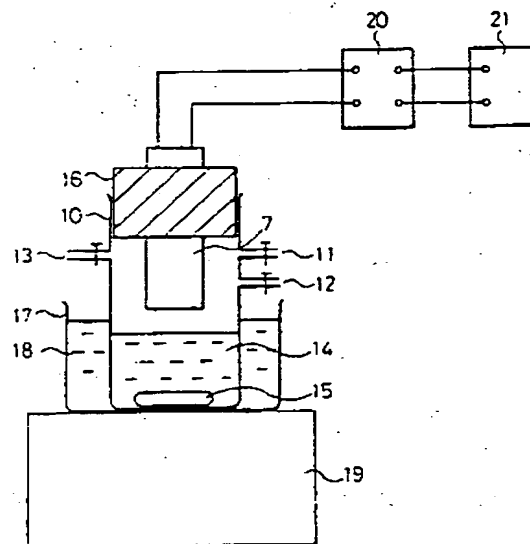
APPLICATION DATE : 09-10-85
APPLICATION NUMBER : 60223785

APPLICANT : FUJITSU LTD;

INVENTOR : SUZUKI HIROAKI;

INT.CL. : G01N 27/28 G01N 27/30

TITLE : METHOD AND APPARATUS FOR
MEASURING DISSOLVED CARBON
DIOXIDE



ABSTRACT : **PURPOSE:** To make it possible to accurately measure the concn. of carbon dioxide, by measuring the concn. of dissolved carbon dioxide in such a state that the sensing part of a bio-electrochemical sensor, the atmosphere in the vicinity thereof and a solution having carbon dioxide dissolved therein are blocked from the outside.

CONSTITUTION: A carbon dioxide sensor 7 is inserted in a cylindrical container 10, which is hermetically closed with a rubber cock 6. The space in the container 10 is preliminarily filled with inert gas. The cock of an injection port 11 is opened and a buffer solution from which carbon dioxide has been sufficiently removed is injected in the container 10. The injection port 11 is closed and the cock of an injection port 12 is opened to inject a definite amount of a test solution in the container 10. The injection port 12 is closed and the cock of an injection port 13 is opened to inject dilute hydrochloric acid in the container 10 to adjust pH of a solution mixture to 4.5 and carbon dioxide dissolved in the solution mixture 14 is entirely expelled to the space of the hermetically closed container 10 to be quantified by the carbon dioxide sensor 7.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-83647

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月17日

G 01 N 27/28
27/30A-7363-2G
K-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 溶存二酸化炭素計測方法及び装置

⑮ 特 願 昭60-223785

⑯ 出 願 昭60(1985)10月9日

⑰ 発 明 者 軽 部 征 夫 立川市富士見町4-11-18
⑰ 発 明 者 鈴 木 博 章 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑰ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 川崎市中原区上小田中1015番地
⑰ 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

溶存二酸化炭素計測方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 溶液中に溶存せる二酸化炭素の濃度を生物電気化学センサーを用いて測定するための計測方法であって、前記センサーの感応部とその近傍の雰囲気及び前記溶液を外気から遮断した状態において測定を行なうことを特徴とする溶存二酸化炭素計測方法。

2. 外気からの遮断によって密閉された系内に二酸化炭素を含まないガスを充填させておく、特許請求の範囲第1項に記載の計測方法。

3. 前記ガスが不活性ガスである、特許請求の範囲第2項に記載の計測方法。

4. 前記センサーの感応部を前記溶液上の空間に配置して測定を行なう、特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の計測方法。

5. 前記センサーの感応部を前記溶液中に浸漬して測定を行なう、特許請求の範囲第1項～第3

項のいずれかに記載の計測方法。

6. 溶液中に溶存せる二酸化炭素の濃度を生物電気化学センサーを用いて測定するための計測装置であって、生物電気化学センサーと、該センサーを収容可能であって前記溶液等を注入するための複数のコック付き注入口を有する容器と、該容器の密閉手段とを含んでなることを特徴とする溶存二酸化炭素計測装置。

7. 密閉された容器内に二酸化炭素を含まないガスが充填せしめられている、特許請求の範囲第6項に記載の計測装置。

8. 前記ガスが不活性ガスである、特許請求の範囲第7項に記載の計測装置。

9. 前記センサーの感応部が前記容器内の溶液上の空間に配置されている、特許請求の範囲第6項～第8項のいずれか1項に記載の計測装置。

10. 前記センサーの感応部が前記容器内の溶液中に浸漬せしめられている、特許請求の範囲第6項～第8項のいずれか1項に記載の計測装置。

11. 前記密閉手段がゴム栓である、特許請求の

特開昭62-83647 (2)

範囲第6項～第10項のいずれか1項に記載の計測装置。

3. 発明の詳細な説明

(概要)

溶液中の溶存二酸化炭素の計測に当って大きな問題となっている二酸化炭素濃度の変動を抑えた溶存二酸化炭素計測方法及び装置が開示される。したがって、本発明によれば、生物電気化学センサーを用いて溶存二酸化炭素の濃度を測定する際、少ない誤差で、すなわち、正確にそれを行なうことが可能になる。

(産業上の利用分野)

本発明は、溶存二酸化炭素計測方法及び装置に関する。本発明は、さらに詳しく述べると、溶液中に溶存せる二酸化炭素の濃度を例えば酵素センサー、微生物センサーなどのような生物電気化学センサーを用いて測定するための計測方法及び装置(計測システム)に関する。本発明は、醗酵プロセス、医療、環境をはじめとする数多くの計測

分野において有利に利用することができる。

(従来の技術)

溶液中の溶存二酸化炭素の計測は醗酵プロセス、医療等の分野で重要視されている。このような計測のため、例えば酵素センサー、微生物センサーなどのような生物電気化学センサーが開発され、そして実用的に供されている。ここで、“生物電気化学センサー”とは、周知の通り、生体関連物質あるいは細胞を固定化した生物機能性膜と電気化学デバイスとから構成されるものであって、高価な生体関連物質を繰り返し使用できる、試料を直接分析できる、簡単な操作及び少量の試料で分析できる、短時間で測定が終了する、分析結果が電気信号として得られるので自動計測に適している、などの数多くの利点を有している。なお、このようなセンサーのうち特に二酸化炭素を計測の対象とするものを、以下、二酸化炭素センサーと呼ぶ。

二酸化炭素センサーを用いて計測を行なう場合、

溶存二酸化炭素の濃度を正確に測定し得なければ、その目的が果せたことにならない。しかしながら、実際には、空気中の二酸化炭素が測定中に供試溶液中に溶け込んだり、逆に供試溶液中の二酸化炭素が脱離して空気中に散逸してしまうという解決困難な問題があるので、試料採取後ごく短時間のうちに測定を完了しないかぎり、大きな測定誤差を覚悟しなければならなかった。この測定誤差の問題は、感度の良い、応答時間が早い二酸化炭素センサーが開発されている昨今でも、未だ満足し得る程度に解決されるに至っていない。また、現在用いられている溶存二酸化炭素測定用センサーの安定時間は、このような測定誤差が十分に問題になり得る程度の時間であり、したがって、測定システム、センサーの両面からも問題の解決が望まれている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記したような従来の溶存二酸化炭素計測法において解決されなければならない問題点が、今本

発明が解決しようとする問題点である。換言すると、本発明の目的は、溶存二酸化炭素の計測系に二酸化炭素の溶け込みや散逸を防ぐ工夫を加え、溶存二酸化炭素の濃度を少ない誤差で測定可能な計測方法及び装置を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、二酸化炭素は他の気体に比べて水に対する溶解度が非常に大きく、また逆にpHによりその溶解度が大きく変わり、特に酸性領域では空気中に散逸しやすいという傾向を持っている事実に着目して研究を進めた結果、二酸化炭素センサーの感応部の近傍を小容積の空間中に密閉し、あわせて試料添加時にも二酸化炭素濃度の変動が少なくなるように工夫することによって、上記問題点を解決し得るということを見出した。

本発明は、その1つの面によれば、例えば体液(血液等)などのような溶液中に溶存せる二酸化炭素の濃度を二酸化炭素センサー(生物電気化学センサー)を用いて測定するための計測方法であ

特開昭62-83647 (3)

って、前記センサーの感応部とその近傍の雰囲気及び前記溶液を外気から遮断した状態において測定を行なうことを特徴とする溶存二酸化炭素計測方法にある。

また、本発明は、そのもう1つの面によれば、上記計測方法を実施する二酸化炭素計測装置（システム）であって、二酸化炭素センサーと、該センサーを収容可能であって供試溶液等を注入するための複数個のコック付き注入口を有する容器と、該容器の密閉手段とを含んでなることを特徴とする溶存二酸化炭素計測装置にある。

本発明の実施において用いられる二酸化炭素センサーは、先に定義した通り、この技術分野において広く認識されている生物電気化学センサーに同じであり、例えば酵素センサー、微生物センサーなどを包含する。また、このセンサーは、いわゆるイオン選択性電極のようなタイプのセンサーも包含することができる。

本発明の二酸化炭素センサーの感応部は、用いられる計測方法のタイプに応じて、密閉容器内の

いろいろな位置に配置することができる。例えば、供試溶液から散逸せる二酸化炭素を定量する計測方法を用いるならば、その供試溶液上の空間に、センサーの感応部を浸さないように注意して、センサーを配置することができる。また、供試溶液中に溶存せる二酸化炭素を上記のように散逸せしめることなく直接的に定量する計測方法を用いるならば、その供試溶液中の適当な位置にセンサーの感応部を浸漬することができる。

供試溶液やセンサーが収容される容器は、それを密閉してその内容物を外気から遮断するため、例えばゴム栓などの密閉手段を使用することができる。また、このようにして形成される密閉容器内の空間には、二酸化炭素を含まないガス、例えばアルゴンのような不活性ガスを充填させておくことが好ましい。このようなガスの充填には、密閉容器に付属のコック付き注入口を有利に使用することができる。

〔実施例〕

次に、添付の図面を参照しながら本発明の好ましい1実施例を説明する。

第1図は、本発明による二酸化炭素計測装置の好ましい1例を示した構造図である。図中の7が二酸化炭素センサーであり、容器（セル）10に差し込んでから容器密閉用ゴム栓16で固定されている。容器10には、図示される通り、それぞれ緩衝液注入用、供試液注入用、そして塩酸注入用のコック付き注入口11、12及び13が取り付けられている。また、容器10内の供試溶液、すなわち、緩衝液と試料液の混合液を十分に攪拌するため、容器10内に回転子15が、また、容器10の下にマグネティックスターラー19が、それぞれ配置されている。図中の17は恒温槽であり、水18が入れられている。また、センサー7は、それに順次接続された増幅器20及び記録計21を有する。

二酸化炭素センサー7は、例えば、第2図に略示されるような構造をもった別途出願の二酸化炭

素センサー（微生物センサー）の形をとることができる。このセンサーを簡単に説明すると、次の通りである。

図中の7はセンサー本体（酸素電極）であり、カソード5及びアノード6を有している。酸素電極7は、また、その内部に電解液8を有している。酸素電極7は、そのカソード5の部分が完全に覆われるようにテフロン（商品名）製のガス透過性膜4で被覆されている。さらに、この膜4の外側に配置された微生物3の固定化膜2もまたテフロン製のガス透過性膜1で被覆されている。9は、ガス透過性膜を固定するための輪ゴム（リングでもよい）である。このセンサーの製作例を以下に示す：

予め殺菌した坂口フラスコに、ビーフエキス0.3%、ペプトン0.5%及び蒸留水99.2%からなる液体培地100mlを加えた。この培地にヒドロゲノモナス属TIT/FJ-0001菌（微工研菌第8473号）を接種し、好氣的条件下で30℃で4日間培養した。次いで、菌を培地ごと5mlの量で採取し、

特開昭62-83647 (4)

これを孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の多孔性ニトロセルロース製多孔膜上に吸引濾過し、 $0.05\text{M KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 緩衝液 ($\text{pH } 5.5$) で洗淨した。

次いで、上記のようにして菌を濾過し膜 2 を、第 2 図に示されるように、菌体 3 のついている側をガルバニ型の酸素電極のカソード 5 の面に向けて配置し、さらにその外側を菌体固定膜 2 及び酸素電極のカソード 5 の部分が完全に覆われるようにそれぞれテフロン製のガス透過性膜 1 及び 4 で被覆した。最後に、輪ゴム 9 で固定することによって、図示の二酸化炭素センサーが完成した。

例 1

第 2 図に示した二酸化炭素センサー 7 を第 1 図に図示のように容積約 100ml の円筒形容器 10 に差し込み、そしてゴム栓 16 で密閉した。センサー 7 の先端と容器 10 の底部の間の間隔はほぼ 2cm であった。容器 10 内の空間は予め一定濃度の酸素ガスとアルゴンガスで満しておいた。

先ず、注入口 11 のコックを開け、十分に二酸化炭素を除去した $0.05\text{M KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 緩衝液

(30°C , $\text{pH } 7.5$) の 50ml をシリンジ (図示せず) により慎重に注入した。この注入の際、泡が立たないように注意した。注入口 11 のコックを閉じた後、注入口 12 のコックを開け、一定濃度、一定量の試料液を、先の場合と同じように泡が立たないように注意しながら、シリンジ (図示せず) により慎重に注入した。ここでもまた、注入の完了後にコックを閉じた。次いで、注入口 13 のコックを開け、すでに注入してある緩衝液と試料液の混合液 14 の pH が約 4.5 を示すまで塩酸 (0.1N HCl) を注入した。この pH 値のコントロールによって、混合液中に含まれる二酸化炭素の全量を密閉容器の残りの空間に追い出した。最後に、混合液 14 に浸さない状態で保たれた二酸化炭素センサー 7 により、空間に抜けてきた二酸化炭素を定量した。この定量試験の結果から、本例の場合、空気中の二酸化炭素の溶け込みも、試料液中の二酸化炭素の散逸も、全く不存在であることが確認された。

例 2

前記例 1 に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、緩衝液として十分に二酸化炭素を除去した $0.05\text{M KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 緩衝液 (30°C , $\text{pH } 5.5$) を使用し、この緩衝液中に二酸化炭素センサーの感応部を浸した状態で試料液を注入した。本例の場合には、二酸化炭素を空間に追い出す必要がないので、塩酸の注入を省略した。緩衝液中の二酸化炭素濃度の変化を測定したところ、前記例 1 の場合と同様、二酸化炭素の溶け込みも散逸も全く確認されなかった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、二酸化炭素センサーを用いて二酸化炭素の計測を実施する間、従来技術では解決し得なかった二酸化炭素の空気中への散逸や試料液中への溶け込みも抑えることができるので、より正確な二酸化炭素濃度の測定が可能になる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明による二酸化炭素計測装置の

好ましい一例を示した構造図、そして

第 2 図は、本発明において使用し得る二酸化炭素センサーの好ましい一例を示した構造図である。

図中、7 は二酸化炭素センサー、10 は容器、11、12 及び 13 は注入口、14 は供試溶液、15 は回転子、16 はゴム栓、そして 17 は恒温槽である。

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

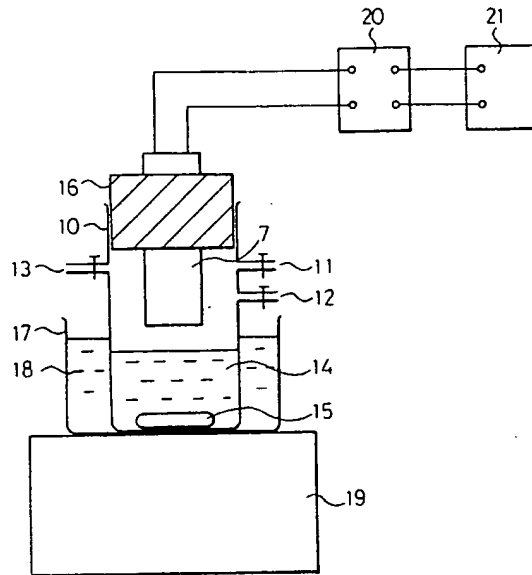
弁理士 青木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 内 田 幸 男

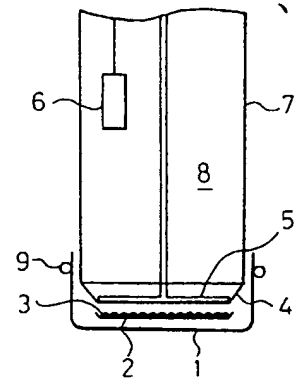
弁理士 山 口 昭 之

特開昭 62-83647 (5)



二酸化炭素計測装置の構造図

第 1 図



二酸化炭素センサーの構造図

第 2 図